

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開2001-189295(P2001-189295A)

(43)【公開日】平成13年7月10日(2001.7.10)

(54)【発明の名称】金属配線形成方法

(51)【国際特許分類第7版】

H01L 21/304 622

B24B 37/00

C09K 3/14 550

H01L 21/3205

【FI】

H01L 21/304 622 X

622 D

B24B 37/00 H

C09K 3/14 550 E

H01L 21/88 K

【審査請求】有

【請求項の数】10

【出願形態】OL

【全頁数】13

(21)【出願番号】特願平11-374482

(22)【出願日】平成11年12月28日(1999.12.28)

(71)【出願人】

【識別番号】000004237

【氏名又は名称】日本電気株式会社

【住所又は居所】東京都港区芝五丁目7番1号

(72)【発明者】

【氏名】和氣 智子

【住所又は居所】東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】土屋 泰章

【住所又は居所】東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之 (外2名)

【テーマコード (参考)】

3C058

5F033

【Fターム (参考)】

3C058 AA07 AA12 BA05 BC02 CB01 CB03 DA02 DA12 DA17

5F033 HH11 HH12 HH18 HH19 HH21 HH28 HH32 HH33 HH34 JJ11 JJ12 JJ18 JJ19 JJ21 JJ28

JJ32 JJ33 JJ34 MM02 MM12 MM13 NN06 NN07 PP15 PP27 QQ09 QQ37 QQ48 QQ50 RR04

RR06 RR09 RR15 TT02 WW01 WW04 WW05 XX00

(57) 【要約】

【課題】 研磨工程において多量の銅系金属を研磨する場合であっても、研磨パッドへの研磨生成物の付着を抑え、高いスループットで均一な配線層を形成する。

【解決手段】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、該銅系金属膜を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、前記研磨工程は、研磨材、酸化剤およびクエン酸を含有する化学的機械的研磨用スラリーを用い、研磨面に27kPa以上の圧力で研磨パッドを接触させて研磨を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、該銅系金属膜を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、前記研磨工程は、研磨材、酸化剤および研磨生成物の研磨パッドへの付着抑制剤を含有する化学的機械的研磨用スラリーを用い、研磨面に27kPa以上の圧力で研磨パッドを接触させて研磨を行うことを特徴とする金属配線形成方法。

【請求項2】 前記付着抑制剤がクエン酸である請求項1記載の金属配線形成方法。

【請求項3】 前記化学的機械的研磨用スラリー中の前記付着抑制剤の含有量が0.01質量%以上5質量%以下である請求項1又は2記載の金属配線形成方法。

【請求項4】 前記化学的機械的研磨用スラリーは、研磨材として1次粒子が凝集してなる

2次粒子を主成分とする θ アルミナを含有する請求項1、2又は3記載の金属配線形成方法。

【請求項5】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、該銅系金属膜を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、前記研磨工程は、研磨材として1次粒子が凝集してなる2次粒子を主成分とする θ アルミナ、酸化剤および有機酸を含有する化学的機械的研磨用スラリーを用い、研磨面に27kPa以上の圧力で研磨パッドを接触させて研磨を行うことを特徴とする金属配線形成方法。

【請求項6】 前記 θ アルミナの2次粒子の含有量は、 θ アルミナ全体に対して60質量%以上である請求項4又は5記載の金属配線形成方法。

【請求項7】 前記 θ アルミナの2次粒子の平均粒径は、0.05 μm 以上0.5 μm 以下である請求項4、5又は6記載の金属配線形成方法。

【請求項8】 前記 θ アルミナは、0.05 μm 以上0.5 μm 以下の粒径の2次粒子を、2次粒子全体に対して50質量%以上含有する請求項4～7のいずれか1項に記載の金属配線形成方法。

【請求項9】 前記 θ アルミナは、粒径が2 μm より大きい1次粒子及び2次粒子を実質的に含有しない請求項4～8のいずれか1項に記載の金属配線形成方法。

【請求項10】 前記 θ アルミナの1次粒子の平均粒径は、0.005 μm 以上0.1 μm 以下である請求項4～9のいずれか1項に記載の金属配線形成方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学的機械的研磨法を用いた銅系金属の電気的接続部の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、微細化・高密度化が加速するULSI等の半導体集積回路の形成において、銅はエレクトロマイグレーション耐性に優れ且つ低抵抗であるため、非常に有用な電気的接続材料として着目されている。

【0003】現在、銅を用いた配線の形成は、ドライエッチングによるバターニングが困難である等の問題から次のようにして行われている。すなわち、絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、バリア金属膜を形成した後に、その凹部を埋め込むようにメッキ法により全面に銅膜を成膜し、その後、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法によって凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化し、凹部に銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電気的接続部を形成している。

【0004】以下、図1により埋め込み銅配線を形成する方法について説明する。

【0005】まず、図1 (a) に示すように、下層配線2が形成された第1層間絶縁膜1上にシリコン窒化膜3及び第2層間絶縁膜4をこの順で形成し、次いで第2層間絶縁膜4に、配線パターン形状を有する溝とその一部に下層配線2に達する接続孔が形成された凹部を常法により形成する。

【0006】次に、図1 (b) に示すように、バリア金属膜5をスパッタリング法により形成する。次いで、この上に、メッキ法により銅膜6を凹部が埋め込まれるように全面に形成する。ここで、メッキ厚は、溝の深さと接続孔の深さとメッキ工程の製造バラツキの総和以上の厚さにする。

【0007】その後、図1 (c) に示すように、研磨用スラリー存在下で研磨パッドにより銅膜6をCMP法により研磨して基板表面を平坦化する。続いて、図1 (d) に示すように、第2層間絶縁膜4上の金属が完全に除去されるまで研磨を継続する。

【0008】銅膜研磨用のCMP用スラリーは、酸化剤と研磨砥粒を主成分とするものが一般的である。酸化剤の化学的作用で銅表面をエッチングするとともに、その酸化表面層を研磨砥粒により機械的に除去するのが基本的なメカニズムである。

【0009】また、銅膜の研磨速度が大きい研磨用スラリーに使用される研磨砥粒としては、所望の平均粒径を有する1次粒子が製造し易く、研磨速度が速いなどの理由により、これまで平均粒径が数100 nm程度の α アルミナの1次粒子を用いることが主流であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】半導体集積回路が近年ますます微細化高密度化され、素子構造が複雑になるにしたがって、また、配線の微細化に伴う配線抵抗の増大に対処するため配線長の短縮を目的とした多層配線や、ロジック系の多層配線の層数が増えるにしたがって、基板表面はますます凹凸が増え、その段差が大きくなってきている。また、多層配線の上層配線部は、電源用配線、信号用配線、或いはクロック用配線に用いられており、これらの配線抵抗を低くして諸特性を改善するために配線溝を深くする必要がある。そのため、このような基板表面に形成される層間絶縁膜の厚さも増大し、厚い層間絶縁膜に埋め込み銅配線やビアプラグ等の埋め込み導電部を形成するためには、深い凹部を埋め込めるように厚い銅膜を形成することが必要になってきた。細線化された配線の抵抗を低減したり、信号配線やクロック用配線を低抵抗化して伝達スピードを速くするためには、深さ方向に厚い配線を形成する必要があり、深い凹部を形成し厚い銅膜が形成される。また、電源用配線を埋め込み銅配線で形成する場合にも電源用配線を低抵抗化して電位変化を最小に抑制するために厚い銅膜が形成される。従来、厚さ数100 nm程度で十分であったのに対して数1000 nmにも及ぶ厚い銅膜を形成する場合が生じるようになってきた。

【0011】このように厚い銅膜を形成して埋め込み導電部を形成する場合は、1度のCMP工程で除去すべき銅の研磨量が増大するため、多量の銅や酸化銅等の研磨屑がCMP

装置の研磨パッド表面に付着、蓄積し、その結果、研磨不可能となる程度までに研磨速度が低下したり、均一な研磨面に仕上げるのが困難となる。現在、生産性向上のためウェハの大径化が求められており、ウェハが大径化すると銅の厚さに加えて銅膜の面積も増大するため、銅の研磨量はますます増大する傾向にある。なお、以下、銅系金属膜を研磨したときに発生する銅や酸化銅などの研磨屑を「研磨生成物」と表記する。

【0012】一方、CMP装置の定盤については、定盤の面内均一性の確保、滴下した研磨用スラリーの均一拡散性、CMP装置の設置場所の制限、研磨パッドの交換の作業性、クリーンルーム内の清浄度の確保などの理由により、大型化に限界がある。

【0013】また、銅の研磨量が増大すると、膜厚が薄い場合と同じ研磨速度ではスループットが低下するため、銅の研磨速度を上げる必要が生じてくる。しかし、銅の研磨速度を上げると、短時間で多量の研磨生成物が発生するため、研磨パッド表面への銅の付着は一層顕著になる。

【0014】このように研磨パッド表面へ研磨生成物が多量に付着すると、研磨の終了毎に研磨パッドの洗浄や交換を行わなければならない、さらには、研磨の途中で操作を一度停止し、研磨パッドの洗浄または交換を行った後に再び研磨操作を行う必要が生じるため、スループットが著しく低下する。

【0015】また、研磨速度を速くするとともに研磨面の均一性を高めるために、研磨面に対する研磨パッドの接触圧力（研磨圧力）を高めた場合、研磨パッド表面へ研磨生成物が付着すると、研磨面の面内均一性を十分に高めることができないばかりか、研磨パッド表面への研磨生成物の付着を促進してしまう。

【0016】特開平10-116804号公報には、CMP中に発生した銅イオンが研磨パッドに蓄積し、ウェハ面上に再付着し、ウェハ面の平坦性を悪化させたり、電氣的短絡を起こしたりする問題が提示され、この問題を解決するために、CMPにおいてベンゾトリアゾール等の再付着抑制剤を含有する研磨用組成物を用いるが記載されている。しかしながら、この公報には、ウェハ面上へ銅イオンの再付着による問題は記載されているが、パッド表面への研磨生成物の付着による上記問題は何ら記載されていない。また、再付着防止剤として用いられているベンゾトリアゾールは酸化防止剤としても作用し（J.B.Cotton, Proc. 2nd Intern. Congr. Metallic Corrosion, (1963) p.590, D.Chadwick et al., Corrosion Sci., 18, (1978) p.39、能登谷武雄, 防錆管理, 26(3) (1982), p.74、岡部平八郎編「石油製品添加剤の開発と最新技術」(1998) シーエムシー, p.77~82)、銅の研磨速度を低下させるため、その添加量は制限される。さらに、ベンゾトリアゾールは、本来ディッシングを防止するために添加されるものであるため（特開平8-83780号公報、特開平11-238709号公報）、ディッシング防止を優先させる場合は、その添加量の調整に制約を受ける。

【0017】特開平10-46140号公報には、特定のカルボン酸、酸化剤及び水を含む、アルカリによりpHが5~9に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用

組成物が記載されており、その実施例として、カルボン酸としてクエン酸、研磨材として酸化アルミニウムを含む研磨用組成物（実施例7）が例示されている。しかしながら、この公報には、クエン酸等のカルボン酸の添加効果としては、研磨速度の向上と腐食痕に伴うディッシングの発生防止について記載されているだけである。

【0018】特開平11-21546号公報には、尿素、研磨材、酸化剤、膜生成剤および錯生成剤を含む化学的・機械的研磨用スラリーを用いた研磨法が開示されており、研磨剤としてアルミナ、酸化剤として過酸化水素、膜生成剤としてベンゾトリアゾール、錯生成剤としてクエン酸が例示されている。しかし、錯生成剤の添加効果としては、ベンゾトリアゾール等の膜生成剤により形成された不動態層を攪乱すること、及び、酸化層の深さを制限すること、が記載されているにすぎない。

【0019】特開平10-44047号公報には研磨砥粒として、約1.0 μm 未満のサイズ分布と約0.4 μm 未満の平均凝集体直径を有する金属酸化物の凝集体、又は0.4 μm 未満の1次粒子を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子を用いることが記載されている。しかしながら、この公報に記載の発明は、CMPによる表面欠陥や汚染を抑制し、均一な金属層と薄膜を形成すること、及びバリア膜と絶縁膜の選択性を制御することを目的としている。そして本公報においては、研磨パッド表面への研磨生成物の付着による問題は何ら記載されていない。また、例示されているアルミナ研磨材としては、一般的な沈降アルミナ及びヒュームドアルミナが記載されているのみで、 θ アルミナに関する記載は全くない。更に、銅は接続材料として例示されているに過ぎず、実施例ではA1が用いられているのみである。

【0020】特開平10-163141号公報には研磨砥粒として、 θ アルミナが記載されている。しかしながら、この公報においては、 θ アルミナは酸化アルミニウムの一例として α アルミナなどと同様に記載されているに過ぎず、 θ アルミナの2次粒子に関しては全く記載されていない。また、この公報に記載される発明は、スクラッチやディッシングを防止し、銅膜の研磨速度が大きく、適度な選択比を有し、かつ保存時の安定性が良好な研磨用組成物を提供することを目的とするものであり、研磨パッド表面への研磨生成物の付着を抑制することに関しては何ら記載されていない。

【0021】そこで本発明の目的は、研磨工程において多量の銅系金属を研磨する場合であっても、研磨パッドへの研磨生成物の付着を抑え、高いスループットで均一な配線層を形成し得る金属配線形成方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、該銅系金属膜を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、前記研磨工程は、研磨材、酸化剤および研磨生成物の研磨パッドへの付着抑制剤を含有する化学的機械的研磨用スラリーを用い、研磨面に27kPa以上の圧力で研磨パッドを接触させて研磨を行

うことを特徴とする金属配線形成方法に関する。

【0023】また本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、該銅系金属膜を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、前記研磨工程は、研磨材として1次粒子が凝集してなる2次粒子を主成分とする θ アルミナ、酸化剤および有機酸を含有する化学的機械的研磨用スラリーを用い、研磨面に27 kPa以上の圧力で研磨パッドを接触させて研磨を行うことを特徴とする金属配線形成方法に関する。

【0024】なお、本発明において「銅系金属」とは銅または銅を主成分とする合金をいい、「凹部」とは埋め込み配線を形成するための溝や、コンタクトホールやスルーホール等の接続孔をいう。また、基板上に形成された絶縁膜は、下層配線層上に形成された層間絶縁膜を含むものである。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0026】本発明の金属配線形成方法の研磨工程では、研磨生成物の研磨パッドへの付着抑制剤であるクエン酸、あるいは研磨材として1次粒子が凝集してなる2次粒子を主成分とする θ アルミナ（以下「含2次粒子 θ アルミナ」ともいう）を含有する化学的機械的研磨用スラリー（以下「研磨用スラリー」ともいう）を用いる。このような研磨用スラリーを用いたCMPによれば、厚いあるいは大面積の銅系金属膜を研磨する場合であっても、すなわち1度の研磨操作において多量の銅系金属を研磨する場合であっても、研磨パッドへの研磨生成物の付着を抑えることができ、研磨操作を中断することなく良好な研磨を継続して実施することが可能となる。また、研磨パッドへの研磨生成物の付着を抑えることができるため、研磨面に対する研磨パッドの接触圧力を高くすることにより研磨速度を速めるとともに研磨面の面内均一性を十分に高めることができる。その結果、抵抗のパラツキの小さい均一な配線を形成することができる。

【0027】化学的機械的研磨用スラリーにおいて、従来、有機酸の一種であるカルボン酸は、研磨速度の向上のためにプロトン供与剤として用いられ、クエン酸はこのようなカルボン酸の一種として知られているにすぎなかった。本発明者らは、前記の問題を解決するために鋭意検討した結果、1度の研磨操作において多量の銅系金属を研磨する場合であっても、研磨用スラリー中にクエン酸が存在することによって、研磨パッドへの研磨生成物の付着が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0028】また、銅系金属膜研磨用の化学的機械的研磨用スラリーにおいて、従来、研磨材として使用されるアルミナは1次粒子から成る α アルミナが一般的であるが、本発明者らはアルミナの中でも θ アルミナに着目し、2次粒子を主成分とする特定の θ アルミナを研磨材として用いることにより、研磨パッドへの研磨生成物の付着が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0029】上記研磨用スラリーを用いた本発明におけるCMPは、銅系金属膜を表面に

有する基板の研磨において、1度の研磨操作での研磨パッドの単位面積当たりの研磨量 $2 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$ 以上の銅系金属の研磨を行う場合であってもパッド汚れがなく良好に研磨を行うことができ、また $1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2$ 以上の研磨であっても、さらには $1 \times 10^{-2} \text{g/cm}^2$ 以上の研磨であっても良好にCMPを行うことができる。このような場合としては、例えば、多層配線構造における上層配線の形成において配線高さや接続孔の深さの総和が約 $1.5 \mu\text{m}$ の埋め込み導電部を形成する場合、膜厚約 $2.0 \mu\text{m}$ 以上の銅膜を形成する必要があり、研磨パッドの単位面積に対して多量の銅膜を研磨することになる。

【0030】このような多量の銅系金属の研磨に用いられる研磨パッドとしては、一般的な多孔性ウレタン樹脂を用いたものを使用できる。

【0031】本発明に用いる研磨用スラリーは、基本組成として、研磨材、酸化剤、有機酸、及び水を含み、この基本組成において、有機酸として付着抑制剤であるクエン酸を含有し、あるいは研磨剤として1次粒子が凝集してなる2次粒子を主成分とする θ アルミナ（含2次粒子 θ アルミナ）を含有する。また、この基本組成において、クエン酸を含有し且つ研磨剤として含2次粒子 θ アルミナを主成分とする θ アルミナを含有してもよい。また、ディッシングの防止や研磨速度の制御のために、さらに酸化防止剤を含有させてもよい。

【0032】本発明に用いる研磨用スラリー中のクエン酸の含有量は、十分な付着抑制効果を発現させる点から、スラリー組成物全量に対して 0.01 質量%以上が好ましく、 0.05 質量%以上がより好ましい。また、研磨用スラリーのチクソトロピック性等の点から、 5 質量%以下が好ましく、 3 質量%以下がより好ましい。

【0033】クエン酸を含有する研磨用スラリーを用いたCMPの際に排出される研磨廃液の色が青緑色であったことから、酸化剤の作用によりイオン化され溶出した銅イオンと研磨用スラリー中のクエン酸とが錯体を形成し、研磨パッドや研磨面に研磨生成物として銅化合物が付着することなく、研磨された銅成分が排出されるものと考えられる。

【0034】一方、含2次粒子 θ アルミナの2次粒子の含有量は、研磨パッドへの研磨生成物の付着を、より十分に抑制する点から、含2次粒子 θ アルミナ全体に対して 60 質量%以上が好ましく、 65 質量%以上がより好ましく、 70 質量%以上が更に好ましい。

【0035】また、この2次粒子の平均粒径は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。上限としては、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

【0036】更に、 θ アルミナの2次粒子全体の中で、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒径の2次粒子の占める割合は、 50 質量%以上が好ましく、 55 質量%以上がより好ましく、 60 質量%以上が更に好ましい。

【0037】加えて、含2次粒子 θ アルミナは、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1 \mu\text{m}$ より粒径が大きい1次粒子及び2次粒子を実質的に含有しないことが望ましい。

【0038】上記のような θ アルミナの2次粒子を構成する1次粒子の平均粒径は、0.005 μm 以上が好ましく、0.007 μm 以上がより好ましく、0.008 μm 以上が更に好ましい。上限としては、0.1 μm 以下が好ましく、0.09 μm 以下がより好ましく、0.08 μm 以下が更に好ましい。

【0039】本発明における含2次粒子 θ アルミナを構成する1次粒子の平均粒径は、従来の研磨砥粒として一般に使用されている α アルミナの1次粒子と比較して格段に小さいため、このような1次粒子で構成される2次粒子の平均粒径は、従来の α アルミナの1次粒子の平均粒径と同程度に調製できる。そして、この2次粒子を主成分とする θ アルミナ(含2次粒子 θ アルミナ)を研磨砥粒の主成分として含む研磨用スラリーを用いてCMPを行うと、銅の研磨表面と2次粒子を構成する1次粒子との接触面積が小さいため、機械的に除去され生成する研磨生成物は小さいものとなる。更に、発生した研磨生成物は、2次粒子を構成する1次粒子間の空隙や凹凸により微細に粉碎されるため、更に微小な研磨生成物となる。

【0040】また、含2次粒子 θ アルミナは、従来の α アルミナの1次粒子と比較して広い表面積を有しているため、良好な分散性を有し、このため、2次粒子の会合による巨大粒子の形成が抑制される。このため、巨大粒子によって削り取られることにより研磨表面より生成する、サイズの大きな研磨生成物の発生が抑制される。以上の理由により、含2次粒子 θ アルミナを含む研磨用スラリーを使用したCMPにおいては、発生する研磨生成物が微小であるため、研磨生成物が研磨パッド表面において目詰まりを起こしにくく、同時に微小な研磨生成物は、連続的に供給される研磨用スラリーによって容易に洗い流される。このため、多量の銅を研磨する場合でも、研磨パッド汚れは抑制される。

【0041】上記研磨用スラリーを用いたCMPでは、研磨パッド汚れの抑制効果に加え、研磨表面のスクラッチの発生も抑制される。含2次粒子 θ アルミナは研磨パッドからの研磨荷重により変形し得るため、研磨表面と2次粒子を構成する1次粒子との接触部において応力集中が発生しない。この結果、研磨表面が大きく抉られることがなくスクラッチの発生が抑制される。

【0042】また、 θ アルミナのモース硬度は、 α アルミナのモース硬度が9であるのに対して、7である。すなわち、 θ アルミナは α アルミナと比べ硬度が低く、銅のような軟貴金属の研磨には適当な硬度であるため、スクラッチが発生しにくい。

【0043】更に、含2次粒子 θ アルミナの2次粒子は表面積が大きい、分散性に優れており、また、1次粒子は格段に微小であるため、本発明に用いるこの研磨用スラリーは長期安定性に優れているという特徴も有する。

【0044】研磨砥粒の平均粒径、特定範囲の粒径を有する砥粒の割合および最大粒径は、光散乱法により研磨砥粒の粒径分布を測定し、得られた粒径分布に統計処理を施すことによって算出することができる。また、電子顕微鏡を用いて、十分に多数の研磨砥粒の粒径を計測することによって、研磨砥粒の粒径分布を求めることができる。

【0045】 θ アルミナの製造は、Al を含有する塩の水和物または水酸化物よりなるコロイドから、昇温速度が制御された加熱処理により結晶水を除去することによって行うことができる。加熱処理中に隣接する1次粒子の接触部分が融着し生成した凝集体が2次粒子である。 θ アルミナの製造においては、微小で粒径が制御されたコロイドの粒子を調製できるため、本発明に好適な平均粒径および粒径分布を有する微小な1次粒子を得ることが可能である。このため、従来の α アルミナの1次粒子と同程度の粒径を有する θ アルミナの2次粒子を形成することができる。更に、加熱処理中に形成される1次粒子間の融着の結合力は適度な値であるため、適当な条件下での分散によって幾つかの1次粒子間の結合を破壊することができ、本発明に好適な粒径を有する2次粒子を形成することができる。

【0046】本発明に用いられる含2次粒子 θ アルミナは、上記のようにして形成された θ アルミナを適当な条件下で分散媒体中に分散することによって作製できる。コロイドの加熱処理により製造された θ アルミナは、多数の1次粒子が融着した平均粒径10 μm 程度の巨大な凝集体よりなる。これを10質量%以上70質量%以下の範囲で水系媒体に添加する。必要に応じて、0.01質量%以上10質量%以下の範囲で分散剤を添加することもできる。 θ アルミナ及び分散剤の添加量は、得られる2次粒子の粒径に影響する。

【0047】分散は、超音波分散機、ビーズミル分散機、ボールミル分散機、ニーダー分散機などを用いて行うことができる。なかでも所望の粒径を有する2次粒子を安定に形成できるため、ビーズミル分散機やボールミル分散機を用いることが好ましい。また、粒径が2 μm 以上の粒子を除去するために、これらの分散機にフィルタ機構を設けてもよい。

【0048】分散時間は2次粒子の粒径分布に影響し、単分散性の高い粒径分布を有する2次粒子を得るためには、好ましくは140分以上、より好ましくは150分以上、更に好ましくは180分以上分散を行う。また、異物の混入を抑制するために、分散時間の上限としては、400分以下が好ましく、350分以下がより好ましく、300分以下が更に好ましい。

【0049】分散剤としては、界面活性剤系および水溶性高分子系の分散剤の1種類以上を使用できる。

【0050】界面活性剤系の分散剤としては、アニオン性、カチオン性、両性及びノニオン系界面活性剤を挙げることができる。アニオン系界面活性剤としては、スルホン酸、硫酸エステル、カルボン酸、燐酸エステル、フォスホン酸などの可溶性塩が使用できる。これらの可溶性塩類には、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS)、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ステアリン酸ナトリウム、ヘキサメタ燐酸ナトリウムなどがある。カチオン系界面活性剤としては、塩塩し得る第1～3級アミンを含有するアミン塩、これらの変性塩類、第4級アンモニウム塩、フォスフォニウム塩やスルフォニウム塩などのオニウム化合物、ピリジニウム塩、キノリニウム塩、イミダゾリニウム塩などの環状窒素化合物、複素環化合物などを使用できる。これらのカチオン性界面活性剤としては、例えば、塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC)、臭化セチルトリメチルア

ンモニウム (CTAB)、臭化セチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ドデシルピリジニウム、塩化アルキルジメチルクロベンジルアンモニウム、塩化アルキルナフタレンピリジニウムなどを挙げることができる。

【0051】ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの脂肪酸に酸化エチレンを付加重合させたものや、エーテル型ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール縮合型の界面活性剤を用いることができる。これらのノニオン系界面活性剤としては、例えば、POE (10) モノラウレート、POE (10) モノステアレート、POE (25) モノステアレート、POE (40) モノステアレート、POE (45) モノステアレート、POE (55) モノステアレート、POE (21) ラウリルエーテル、POE (25) ラウリルエーテル、POE (15) セチルエーテル、POE (20) セチルエーテル、POE (23) セチルエーテル、POE (25) セチルエーテル、POE (30) セチルエーテル、POE (40) セチルエーテル、POE (20) ステアリルエーテル、POE (2) ノニルフェニルエーテル、POE (3) ノニルフェニルエーテル、POE (5) ノニルフェニルエーテル、POE (7) ノニルフェニルエーテル、POE (10) ノニルフェニルエーテル、POE (15) ノニルフェニルエーテル、POE (18) ノニルフェニルエーテル、POE (20) ノニルフェニルエーテル、POE (10) オクチルフェニルエーテル、POE (30) オクチルフェニルエーテル、POE (6) ソルビタンモノオレエート、POE (20) ソルビタンモノオレエート、POE (6) ソルビタンモノラウレート、POE (20) ソルビタンモノラウレート、POE (20) ソルビタンモノバルミレート、POE (6) ソルビタンモノステアレート、POE (20) ソルビタンモノステアレート、POE (20) ソルビタントリスステアレート、POE (20) ソルビタントリオレエート、POE (6) ソルビタンモノオレエート、POE (20) ソルビタンモノオレエートを挙げることができる。ただし、POEはポリオキシエチレンであり、括弧内の数字は、繰返単位 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の繰返し数を表す。

【0052】両性界面活性剤としては、分子中にアニオンになる $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基及び $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 基などの中から少なくとも1種類以上の原子団と、カチオンになる原子団として、1～3級アミン又は第4級アンモニウムとを含有する化合物を使用することができる。例えば、ベタイン、スルフォベタイン、サルフェートベタイン型などがあり、より具体的にはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチレンジアミンナトリウムなどが挙げられる。

【0053】また、水溶性高分子系の分散剤としては、イオン性高分子と非イオン性高分子がある。イオン性高分子としては、例えばアルギン酸又はその塩、ポリアクリル酸又はその塩、ポリカルボン酸又はその塩、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシルエチルセルロースなどが挙げられ、非イオン性高分子としては、ポリビニルアルコ

ール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。

【0054】水溶性高分子系の分散剤の重量平均分子量は、100以上が好ましく、500以上がより好ましく、1000以上が更に好ましく、上限としては、100000以下が好ましく、80000以下がより好ましく、50000以下が更に好ましい。重量平均分子量がこの範囲内であれば、得られる研磨用スラリーの粘度上昇を抑制して、良好な粒径分布を有する2次粒子が形成できる。

【0055】含2次粒子 θ アルミナの効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて他の研磨砥粒を併用してもよい。他の研磨砥粒としては、 α -アルミナや δ -アルミナ等の θ アルミナ以外のアルミナ、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等のシリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、及びこれらの金属酸化物研磨砥粒からなる群より選ばれる2種以上の混合物を用いることができる。

【0056】含2次粒子 θ アルミナの含有量は、化学的機械的研磨用スラリー全体に対して1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。研磨用スラリーが2種類以上の研磨砥粒を含有する場合、各研磨砥粒の含有量の総和は、化学的機械的研磨用スラリー全体に対して1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0057】本発明において、クエン酸を含有する研磨用スラリーを用いる場合は、研磨材として上記の含2次粒子 θ アルミナを用いないで、一般に使用されている α -アルミナや θ アルミナ、 δ -アルミナ等のアルミナ、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等のシリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、及びこれらの金属酸化物研磨砥粒からなる群より選ばれる2種以上の混合物を用いることができる。このような研磨材の平均粒径は、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さの点から、光散乱回折法により測定した平均粒径で5nm以上が好ましく、50nm以上がより好ましく、また500nm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。粒径分布は、最大粒径(d_{100})で3 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましい。

【0058】研磨用スラリー中の研磨材の含有量は、スラリー組成物全量に対して0.1～50質量%の範囲で研磨能率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。好ましくは1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

【0059】本発明に用いられる研磨用スラリーのpHは、研磨速度や腐食、スラリー粘度、研磨剤の分散安定性等の点から、pH4以上が好ましく、pH5以上がより好ましく、またpH8以下が好ましく、pH7以下がより好ましい。また、pHが高すぎると、クエン酸が解離して、研磨生成物との錯形成能力が低下し、クエン酸の付着抑制効果が低下す

るので、研磨生成物が研磨パッドへ付着しやすくなる。逆にpHが低すぎると、銅の研磨速度が上がりすぎて、銅配線の表面形状が劣化して窪みが生じることにより段差が発生しやすくなる。

【0060】研磨用スラリーのpH調整は、公知の方法で行うことができ、例えば、研磨砥粒を分散し且つカルボン酸を溶解したスラリーに、アルカリを直接添加して行うことができる。あるいは、添加すべきアルカリの一部又は全部をカルボン酸のアルカリ塩と添加してもよい。使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。

【0061】酸化剤としては、導電性金属膜の種類や研磨精度、研磨能率を考慮して適宜、公知の水溶性の酸化剤から選択して用いることができる。例えば、重金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 Ba_2O_2 、 $(C_6H_5C)_2O_2$ 等の過酸化剤、次亜塩素酸(HClO)、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な複生成物を発生しない過酸化水素(H_2O_2)が好ましい。本発明に用いる研磨用スラリーに含有させる酸化剤量は、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を添加することにより所定の研磨用スラリーとなるような組成物を別個に調整しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【0062】酸化剤の酸化を促進し、また安定した研磨を行うために、プロトン供与剤として公知のカルボン酸やアミノ酸を添加してもよい。クエン酸はカルボン酸であるため、このプロトン供与剤としても機能することが可能であるが、別途に異なるカルボン酸あるいはアミノ酸等の有機酸を添加してもよい。

【0063】カルボン酸としては、クエン酸以外に、例えば、辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、古草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

【0064】アミノ酸としては、例えば、L-グルタミン酸、D-グルタミン酸、L-グルタミン酸一塩酸塩、L-グルタミン酸ナトリウム一水和物、L-グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、DL-アラニン、L-アラニン、β-アラニン、D-アラニン、γ-アラニン、γ-アミノ酪酸、ε-アミノカプロン酸、L-アルギニン一塩酸塩、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸一水和物、L-アスパラギン酸カリウム、L-アスパラギン酸カルシウム三水塩、D-アスパラギン酸、L-チトルリン、L-トリプトファン、L-スレオニン、L-アルギニン、グリシン、L-シスチン、L-システイン、L-システイン塩酸塩一水和物、L-オキシプロリン、L-イソロ

イシン、L-ロイシン、L-リジン-塩酸塩、DL-メチオニン、L-メチオニン、L-オルチニン塩酸塩、L-フェニルアラニン、D-フェニルグリシン、L-プロリン、L-セリン、L-チロシン、L-バリンなどが挙げられる。

【0065】有機酸の含有量は、プロトン供与剤として十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、クエン酸を含めた含有量として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

【0066】本発明の研磨用スラリーには、さらに酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の添加により、銅系金属膜の研磨速度の調整が容易となり、また、銅系金属膜の表面に被膜を形成することにより、化学的研磨に起因する銅配線の表面形状の劣化、すなわちディッシングやリセスも抑制できる。

【0067】酸化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾフロキサン、2, 1, 3-ベンゾチアゾール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、カテコール、o-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン、及びこれらの誘導体が挙げられる。中でもベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。ベンゾトリアゾール誘導体としては、そのベンゼン環にヒドロキシル基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、又は、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を有する置換ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、ナフタレントリアゾールや、ナフタレンビストリアゾール、上記と同様に置換された置換ナフタレントリアゾールや、置換ナフタレンビストリアゾールを挙げることができる。

【0068】このような酸化防止剤の含有量としては、十分な防食効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。適度な研磨速度に調整する点から、5.0質量%以下が好ましく、2.5質量%以下がさらに好ましい。酸化防止剤の含有量が多すぎると、防食効果が効きすぎで銅の研磨速度が低下しすぎ、CMPに時間がかかる。

【0069】本発明に用いる研磨用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに添加されている分散剤、緩衝剤、粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0070】本発明に用いる研磨用スラリーは、銅系金属膜の研磨速度が、好ましくは300nm/分以上、より好ましくは400nm/分以上になるように組成比を調整することが好ましい。また、本発明に用いる研磨用スラリーは、銅系金属膜の研磨速度が、好ましくは1500nm/分以下、より好ましくは1000nm/分以下になるように組成比を調整することが好ましい。

【0071】本発明に用いる研磨用スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒研磨スラリー

一組成物の製造方法が適用できる。すなわち、分散媒に研磨材粒子を適量混合する。必要であるならば保護剤を適量混合する。この状態では、研磨材粒子表面は空気が強く吸着しているため、ぬれ性が悪く凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨材粒子を一次粒子の状態にするために粒子の分散を実施する。分散工程では一般的な分散方法および分散装置を使用することができる。具体的には、例えば超音波分散機、各種のビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどを用いて公知の方法で実施できる。なお、クエン酸は、研磨砥粒のフロキュレーション化を引き起こすと同時にチキソトロピック性を高める場合もあるため、良好に分散を行うためには、分散終了後に添加し、混合することが好ましい。

【0072】本発明における研磨工程は、例えば図2に示すような化学的機械的研磨装置（CMP装置）を用いて行うことができる。

【0073】基板上に絶縁膜や銅系金属膜等が成膜されたウェハ21は、スピンドルのウェハキャリア22に設置される。このウェハ21の表面を、回転プレート（定盤）23上に貼り付けられた研磨パッド24に接触させ、研磨用スラリー供給口25から研磨用スラリーを研磨パッド24表面に供給しながら、ウェハ21と研磨パッド24の両方を回転させて研磨する。必要により、パッドコンディショナー26を研磨パッド24の表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行う。なお、研磨用スラリーの供給は、回転プレート23側から研磨パッド24表面へ供給する構成とすることも可能である。

【0074】本発明において、CMP時の研磨面に対する研磨パッドの接触圧力は、27kPa以上とする。好ましくは34kPa以上である。研磨パッドの接触圧力を高めることで、研磨パッドのたわみを抑えることができるため、研磨面の面内均一性を高めることができ、その結果、配線高さのバラツキが小さくなり、配線抵抗のバラツキが小さくなる。また、面内均一性を高めるとともに研磨速度を速くできるため、スループットを向上させることができる。さらに、高速研磨を行う場合であっても、研磨用スラリー中の過酸化水素等の酸化剤の含有量をハンドリング性がよく安定した研磨が可能な領域に設定できる。なお、研磨面に対する研磨パッドの接触圧力（研磨圧力）の上限は特に制限されないが、研磨速度や研磨面の面内均一性などの観点から、ウェハと研磨パッドとの接触が十分に行われ、かつ研磨用スラリーがウェハと研磨パッド間に供給されるためには48.3kPa（7psi）以下にすることが好ましい。

【0075】その他のCMP条件としては、ウェハよりやや大きい研磨パッド（ウェハ直径より小さい半径をもつ研磨パッド）を用いる場合は、例えば、リテーナ圧力：25.2kPa（3.65psi）～27.9kPa（4.05psi）、定盤回転数：260～280rpm、研磨用スラリー供給速度：80～150ml/分とすることができる。また、ウェハ直径より大きい半径をもつ研磨パッドを用いる場合は、例えば、定盤回転数：30～100rpm、研磨用スラリー供給速度：100～300ml/分とすることができる。

【0076】なお現在、ウェハの大きさ（直径）としては6インチや8インチが主流であるが、本発明によれば直径12インチ以上のウェハに対しても研磨パッドの研磨生成物の

付着が抑制され、良好にCMPを行うことができる。

【0077】以上に説明した本発明は、バリア金属膜が溝や接続孔等の凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜が形成された基板を凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまでCMPを行って埋め込み配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成する方法に好適に用いられる。バリア金属膜としては、Ta、Ta₂N、Ti、TiN、W、WN、WSiN等が挙げられる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜等の絶縁膜が挙げられる。銅系金属膜としては、銅膜の他、銀、金、白金、チタン、タングテン、アルミニウム等の各種の導電性金属を含む銅合金膜を挙げることができる。

【0078】以上に説明した本発明によれば、銅膜が厚かったり大面積であるために銅の研磨量が多い場合であっても、研磨パッドへの研磨生成物の付着が抑えられパッド表面を洗浄する必要がないため、研磨操作を中断することなく多量の銅系金属を1度の研磨操作で良好にCMPできる。

【0079】加えて、研磨パッド表面の洗浄が不要であるだけでなく、コンディショニング時間も低減できるため、研磨パッドの寿命を長くすることができる。

【0080】また本発明によれば、研磨パッドへの研磨生成物の付着を抑えることができるため、研磨面に対する研磨パッドの接触圧力を高くすることにより、研磨速度を速めることができるとともに研磨面の面内均一性を十分に高めることができる。その結果、配線高さのパラツキが小さくなるため、配線抵抗のパラツキも小さくなり、均一な埋め込み配線を形成できる。

【0081】また本発明によれば、研磨工程において、研磨パッド表面だけでなく研磨面にも研磨生成物が付着することを抑制できるため、配線間の電気短絡等の素子特性上の問題を起こすことがなく、また面内均一性に優れた研磨面を形成でき、ディッシングやエロージョンを抑制できる。

【0082】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0083】(CMP条件) CMPは、スピードファム・アイベック社製SH-24型を使用した。研磨機の定盤には、直径61cm(24インチ)の研磨パッド(ロデール・ニッタ社製IC1400)を張り付けて使用した。研磨条件は、研磨パッドの接触圧力:27.6kPa(4psi)、研磨パッドの研磨面積1820cm²、定盤回転数:55rpm、キャリア回転数:55rpm、スラリー研磨液供給量:100ml/分とした。

【0084】(研磨速度の測定) 研磨速度は、加工前後の表面抵抗率から算出した。具体的には、ウエハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の2探針間に一定電流を流し、内側の2探針間に生じる電位差を測定して抵抗(R')を求め、更に補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)を乗じて表面抵抗率(ρ_s)を求める。また厚みがT(nm)と既知であるウエハ膜の表面抵抗率(ρ_s)を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに

反比例するため、表面抵抗率が ρ_s の時の厚みを d とすると $d(\text{nm}) = (\rho_s \times T) / \rho_s'$ が成り立ち、これより厚み d を算出することができ、更に研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定は、三菱化学社製四探針抵抗測定器(Loresta-GP)を用いた。

【0085】(研磨面の面内均一性の評価) 研磨前後にウェハ面内の40点の表面抵抗率(比抵抗)を測定し、絶対研磨量分布の k 値を求めて面内均一性の指標とした。

【0086】ウェハ面内の各点の表面抵抗率の測定により各点毎にウェハ上の銅の膜厚を求め、研磨前の膜厚値から研磨後の膜厚値を引いて各点毎に削れ量 P を求めた。40点における削れ量 P の最大値 P_{\max} 、最小値 P_{\min} 、平均値 P_{av} を求めた。これらの値から、面内均一率 $k(\%) = (P_{\max} - P_{\min}) \times 100 / (2 \times P_{\text{av}})$ を算出した。

【0087】(実施例1) バリア金属膜としてTa膜を用いた銅の埋め込み配線の形成を行った。

【0088】トランジスタ等の半導体素子が形成された6インチのウェハ(シリコン基板)上に(図示せず)、図1(a)に示すように、下層配線2を有する第1のシリコン酸化膜1を形成し、その上にシリコン窒化膜3と厚さ1.5 μm 程度の第2のシリコン酸化膜4を形成した後、フォトリソグラフィ技術とエッチングによるパターンニング等の常法によりこの第2シリコン酸化膜4に配線溝およびその一部に下層配線2に達する接続孔を形成した。次いで、スパッタリング法により厚さ50nmのTa膜を形成し、引き続きスパッタリング法により50nm程度の銅膜を形成後、メッキ法により厚さ2.0 μm 程度の銅膜6を形成した。

【0089】このようにして作製された基板を、表1に示す種々の研磨用スラリーを用いてCMPし、銅膜を2 μm 程度研磨した後の研磨パッドの汚れを目視や研磨速度により評価した。

【0090】なお、クエン酸、グルタル酸、グリシン、ベンゾトリアゾール(BTA)は関東化学社製の試薬を用いた。シリカはトクヤマ社製のヒュームドシリカQs-9、アルミナは、住友化学社製の θ アルミナ(AKP-G008)を使用した。

【0091】表1に、研磨用スラリーの組成とともにCMP結果を示す。クエン酸を含有する研磨用スラリーを用いたCMPにおいては、研磨パッド表面には研磨生成物の付着はほとんど見られず、研磨速度も研磨終了まで安定して一定であった。これに対して、クエン酸を含有せずカルボン酸(グルタル酸)やアミノ酸(グリシン)を含有する研磨用スラリーを用いたCMPにおいては、研磨終了後に研磨パッドに研磨生成物が多量に付着した。

【0092】また、クエン酸を含有する研磨用スラリーを用いたCMPにおいては、研磨面の面内均一性は5%であった。さらに、研磨パッドの接触圧力を27.6kPa(4psi)から34.5kPa(5psi)へ上げて同様にCMPを行ったところ、面内均一性は3.5%であった。このとき、研磨面への研磨生成物の付着はなかった。

【0093】図4に、クエン酸を含有する研磨用スラリーと含有しない研磨用スラリーを

用いてそれぞれCMPを行った場合の、研磨圧力に対する面内均一性（k 値）の変化を示す。クエン酸を含有する研磨用スラリーを用いた場合（○）は、用いない場合（□）に比べて、k 値が小さく、同じ研磨圧力でも面内均一性に優れた研磨が行えることがわかる。これは、クエン酸を含有しない研磨用スラリーを用いたCMP 研磨では研磨パッドに研磨生成物が付着するのに対して、クエン酸を含有する研磨用スラリーを用いたCMP では研磨パッドの研磨生成物が付着しないためである。

【0094】

【表1】

No.	研磨砥粒 (含有量/wt%)	有機酸 (含有量/wt%)	H ₂ O ₂ 量 (wt%)	BTA量 (wt%)	pH調整剤 (pH)	Cu研磨速度 (nm/分)	研磨パッドへの 研磨生成物の付着
1	アルミナ (8)	グリシン (0.125)	1.7	0.005	無(8.0)	211.3	あり
2	シリカ (6)	グルタル酸 (0.16)	0.51	0.005	KOH(4.3)	181.6	あり
3	シリカ (6)	クエン酸 (0.254)	0.51	0.005	KOH(4.3)	300.8	なし
4	アルミナ (5)	クエン酸 (1.50) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.005	KOH(5.5)	911.1	なし
5	アルミナ (5)	クエン酸 (1.50) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.005	KOH(5.5)	808.8	なし
6	アルミナ (8)	クエン酸 (0.75) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.010	KOH(5.5)	816.2	なし
7	アルミナ (8)	クエン酸 (0.75) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.010	NH3(5.5)	823.2	なし
8	アルミナ (8)	クエン酸 (0.75) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.005	KOH(5.5)	768.9	なし
9	アルミナ (8)	クエン酸 (0.50) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.005	KOH(5.5)	619.9	なし
10	アルミナ (8)	クエン酸 (0.50) グルタル酸 (0.16) グリシン (0.30)	2.38	0.005	NH3(5.5)	610.5	なし

（含2次粒子θアルミナ分散液の調製）含2次粒子θアルミナの調製は、住友化学工業社製θアルミナ（AKP-G008）を用いて行った。この調製前のθアルミナをSEMにより観察したところ、最小粒径0.03μm、最大粒径0.08μmの多数の1次粒子（平均粒径0.05μm）が融着により結合した凝集体からなることが判った。この凝集体の平均粒径は10μmであった。なお、この最小粒径に対して著しく小さい1次粒子やこの最大粒径に対してかなり大きい1次粒子も微量に観察される場合もあったが、最終的に得られる研磨用スラリーの特性には全く影響せず、また平均粒径の値にも全く寄与しない程度であった。

【0095】次に、日本触媒社製の分散剤アクアリックHL415を4質量%となるようイオン交換水に混合し、引続き、調製前のθアルミナを40質量%となるよう混合した。得られた混合液について、井上製作所社製ビーズミル機（スーパーミル）により回転数1000回/分で分散を行った。20～400分の間で分散時間を変化させ、複数の分散液

を調製した。

【0096】それぞれの分散液中に含まれる θ アルミナについて、粒子全体の粒径分布をベックマン・コールター社製粒度分布測定装置LS-230で測定した。得られた粒子全体の粒径分布より、最大粒径を求めた。また、粒子全体の粒径分布から1次粒子の粒径分布を差し引いて、2次粒子の粒径分布を算出した。得られた2次粒子の粒径分布に統計処理を施すことにより、2次粒径の平均粒径を求めた。更に分散時間が200分の分散液については、含2次粒子 θ アルミナの全体に対する2次粒子の含有量、及び粒径が0.05 μm 以上で0.5 μm 以下の2次粒子の2次粒子全体に占める割合も求めた。

【0097】図3に、各分散時間における分散液中の θ アルミナの最大粒子径(●)及び2次粒子の平均粒径(o)を示した。分散時間が120分以下の場合、3 μm を超える粒径の大きな2次粒子が含まれていたが、分散時間が140分以上となると、最大粒子径は1 μm 以下となった。

【0098】分散時間が200分の場合、2次粒子の平均粒径は0.15 μm 、最大粒子径は0.6 μm 、含2次粒子 θ アルミナの全体に対する2次粒子の含有量は7.4質量%、粒径が0.05 μm 以上で0.5 μm 以下の2次粒子の2次粒子全体に占める割合は6.2質量%であった。また、特に異物は確認されなかった。

【0099】(実施例2)上記のようにして得られた分散液のうち、分散時間が200分のもを用いて、5.03質量%の含2次粒子 θ アルミナ、0.47質量%のクエン酸、1.9質量%の H_2O_2 を含み、pHは7である研磨用スラリー1を調製した。なお、pHはアンモニアにより調整し、 H_2O_2 はCMP直前に添加した。

【0100】次に、実施例1と同様にして6インチのシリコン基板上にシリコン酸化膜、配線用溝、接続配線用開孔、バリア金属膜、銅膜を形成した。

【0101】このようにして作製された基板を、研磨用スラリー1を用いてCMPし、銅膜を2 μm 程度研磨した。研磨が終了するまで研磨速度は一定で、安定して研磨を行うことができた。その後、研磨パッドの汚れを目視や研磨速度により評価した結果、研磨パッドに研磨生成物は殆ど付着していないことが判った。更に、研磨表面をSEMにより観察したところ、スクラッチの発生も抑制されていた。また、研磨面の面内均一性は5%であった。さらに、研磨パッドの接触圧力を27.6kPa(4psi)から34.5kPa(5psi)へ上げて同様にCMPを行ったところ、面内均一性は3.5%であった。このとき、研磨面への研磨生成物の付着はなく、スクラッチも抑制されていた。

【0102】(実施例3)クエン酸に代えてリンゴ酸を用いた以外は研磨用スラリー1と同様にして、研磨用スラリー2を調製した。この研磨用スラリー2を用いて、上述と同様にしてCMPを行った。研磨が終了するまで研磨速度は一定で、安定して研磨を行うことができた。研磨パッドには、研磨生成物は殆ど付着していなかった。更に、研磨表面をSEMにより観察したところ、スクラッチの発生も抑制されていた。また、研磨面の面内均一性は5%以下であった。さらに、研磨パッドの接触圧力を27.6kPa(4psi)か

ら 34.5 kPa (5 psi) へ上げて同様に CMP を行ったところ、面内均一性は 3.5 % であった。このとき、研磨面への銅の研磨生成物の付着はなく、スクラッチも抑制されていた。

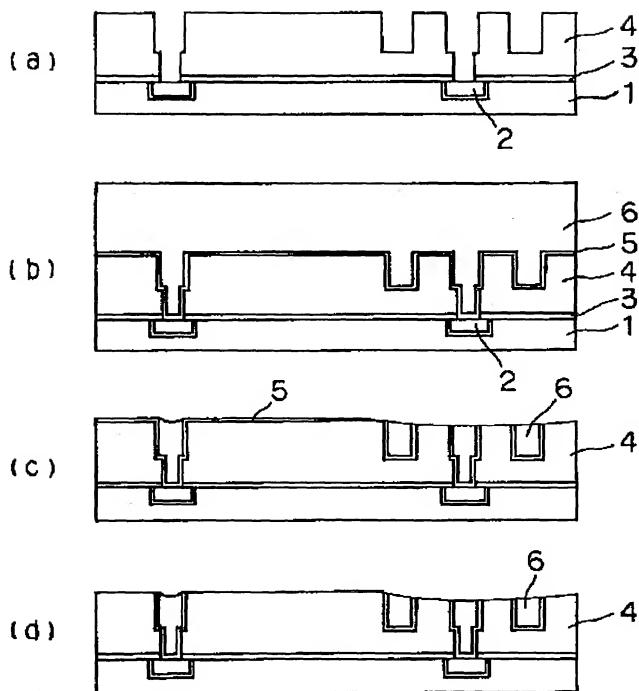
【0103】(比較例 1) θ アルミナに代えて市販の α アルミナを用いた以外は研磨用スラリー 2 と同様にして研磨用スラリー 3 を調製した。この研磨用スラリー 3 を用いて、上述と同様にして CMP を行ったところ、研磨パッドに多量の研磨生成物が付着していた。また、研磨面の面内均一性は、研磨パッドの接触圧力が 27.6 kPa (4 psi) のときは 8 %、34.5 kPa (5 psi) のときは 6.5 % であった。

【0104】

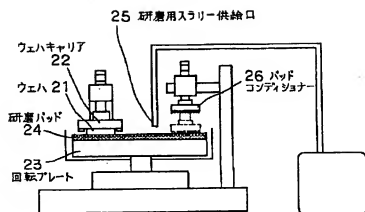
【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、研磨工程において多量の銅系金属を研磨する場合であっても、研磨パッドへの研磨生成物の付着を抑え、高いスループットで均一な配線層を形成することができる。

図面

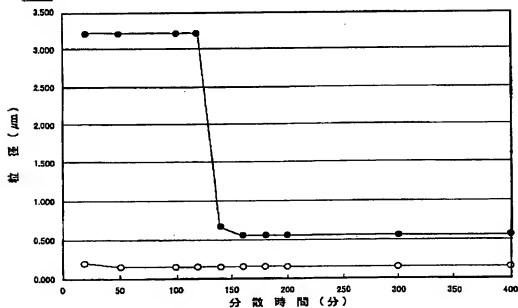
【図 1】



[图 2]



【図 3】



【図 4】

